

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-263856

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 8 J 5/18

C F D

C 0 8 J 5/18

C F D

B 3 2 B 15/08

1 0 4

B 3 2 B 15/08

1 0 4 A

C 0 8 G 63/189

C 0 8 G 63/189

63/85

63/85

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/22

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-367559

(22) 出願日

平成10年(1998)12月24日

(31) 優先権主張番号

特願平9-360013

(32) 優先日

平 9 (1997) 12月26日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 小菅 雅彦

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社
社松山事業所内

(72) 発明者 栗原 英資

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社
社松山事業所内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルム

(57) 【要約】 【課題】 金属板と貼合せた後の製缶加工性、例えば深

絞り加工性に優れ、かつ耐熱性、耐衝撃性、防錆性、特

にレトルト処理後の保味保香性に優れた金属板貼合せ成

形加工用ポリエステルフィルムを提供する。【解決手段】

ジカルボン酸を主体とし、かつ両者のモル比（テレフタ

ル酸／2，6-ナフタレンジカルボン酸）が82／18

～97／3である酸成分と、エチレングリコールを主体

とするグリコール成分とから構成され、平均粒径2．5

μm以下の滑剤を含有し、かつ重縮合反応触媒としてア

ンチモン化合物を用いて共重合された共重合ポリエステ

ルからなる二軸配向フィルムであって、該共重合ポリエ

ステルの290℃における熔融比抵抗値が $5 \times 10^6 \sim$

$1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、そして該二軸配向フィルム

の固有粘度が0．50～0．80、ガラス転移温度が7

5℃以上、融点が210～250℃、かつ末端カルボキ

シル基濃度が40当量／ 10^6g 以下であることを特徴

とする金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルム。

テレフタル酸および2，6-ナフタレン

【特許請求の範囲】【請求項1】 テレフタル酸および2, 6-ジカルボン酸を主体とし、かつ両者のモル比（テレフタル酸／2, 6-ナフタレンジカルボン酸）が82／18～97／3である酸成分と、エチレングリコールを主体とするグリコール成分とから構成され、平均粒径2.5μm以下の滑剤を含有し、かつ重縮合反応触媒としてアンチモン化合物を用いて共重合された共重合ポリエステルからなる二軸配向フィルムであって、該共重合ポリエステルの290℃における熔融比抵抗値が $5 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、そして該二軸配向フィルムの固有粘度が0.50～0.80、ガラス転移温度が75℃以上、融点が210～250℃、かつ末端カルボキシ基濃度が40当量／ 10^6g 以下であることを特徴とする金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルム。【請求項2】 エチレンテレフタレートフィルムがバランスのとれた特性を有することから注目され、これをベースとしたいくつかの提案がなされている（特開昭56-10451号・公報、特開昭64-22530号公報、特開平1-19アンチモン・公報、特開昭64-22530号公報、特開平1-192546号公報、特開平2-57339号公報等が挙げられる）。しかし、成形加工性、耐レトルト性、保香性等を全て満足することは特に大きな変形を伴う成形加工の場合、不十分となることが本発明者らの研究で明らかになった。【0004】 また、保香性を満足するものとして共重合ポリエステルフィルムが検討されているが、例えば特開平5-339348号公報では、特定の融点、ガラス転移温度および末端カルボキシ基濃度を有する共重合ポリエステルからなる金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルムが、また特開平6-39979号公報では特定の融点、ガラス転移温度を有する共重合ポリエステルを積層した金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルムが提案されているが、本発明者らの研究によれば、これらのフィルムを用いた缶を例えば飲料容器に使用した場合、飲料の種類によっては、例えば特開昭55-23136号公報に記載されているような臭気や味に対する変化が感知されることが明らかになった。【0005】 また、特開平6-116376号公報では、特定量のアルカリ金属元素とゲルマニウム元素を含有する共重合ポリエステルからなる金属板成形加工用ポリエステルフィルムが提案されているが、このフィルムを用いた場合、コールドバックシステムの如き内容物を詰めた段階で熱のかからない工程では優れた保味保香性を示すが、レトルト処理の如き内容物を詰めた段階で熱処理が行われる工程においては、必ずしも十分な保味保香性が得られない問題がある。また、ゲルマニウム触媒は高価であり、コスト高になるため、十分な保味・保香性を有することができ、且つ安価な製品が必要となつて

(1) を満足する請求項1記載の金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルム。 $10 \leq S b \leq 60$

金属元素の濃度を示す（ミリモル％）。】【請求項3】 素、アンチモン触媒金属元素、アンチモン以外の触媒金属元素およびリン元素の濃度が下記式（2）、（3）および（4）を満足する請求項1記載の金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルム。 $A \leq 5$

元素の総量（ppm）、Sbはフィルム中に残存するアンチモン触媒金属元素の濃度（ミリモル％）、Mはフィルム中に残存するアンチモン以外の触媒金属元素の濃度（ミリモル％）、Pはフィルム中に残存するリン元素の濃度（ミリモル％）を示す。】【請求項4】 共重合ポリエステルを主たるグリコール成分とし、かつ共重合成分としてジエチレングリコールを全グリコール成分に対して5モル％以下共重合した共重合ポリエステルである請求項1記載の金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルム。【請求項5】 滑剤が無機粒子である請求項1記載の金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルム。

【請求項6】 耐衝撃性、防錆性などに優れた金属缶、例えば飲料缶、食品缶などを製造し得る金属板貼合せ成形加工用ポリエステルに関する。【0002】 【従来の技術】 金属缶には内外面に塗装が施されているが、最近、工程簡素化、衛生性向上、公害防止などの目的で、有機溶剤を使用せずに防錆性を得る方法の開発が進められ、その一つとして熱可塑性フィルムによる被覆が試みられている。即ち、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等の金属板に熱可塑性樹脂フィルムをラミネートした後、絞り加工等により製缶する方法の検討が進められている。この熱可塑性樹脂フィルムとしてポリオレフィンフィルムやポリアミドフィルムが試みられたが、成形加工性、耐熱性、耐衝撃性、保香性の全てを満足するものではない。【0003】

【請求項7】 エチレンテレフタレートフィルムがバランスのとれた特性を有することから注目され、これをベースとしたいくつかの提案がなされている（特開昭56-10451号・公報、特開昭64-22530号公報、特開平1-19アンチモン・公報、特開昭64-22530号公報、特開平1-192546号公報、特開平2-57339号公報等が挙げられる）。しかし、成形加工性、耐レトルト性、保香性等を全て満足することは特に大きな変形を伴う成形加工の場合、不十分となることが本発明者らの研究で明らかになった。【0004】 また、保香性を満足するものとして共重合ポリエステルフィルムが検討されているが、例えば特開平5-339348号公報では、特定の融点、ガラス転移温度および末端カルボキシ基濃度を有する共重合ポリエステルからなる金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルムが、また特開平6-39979号公報では特定の融点、ガラス転移温度を有する共重合ポリエステルを積層した金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルムが提案されているが、本発明者らの研究によれば、これらのフィルムを用いた缶を例えば飲料容器に使用した場合、飲料の種類によっては、例えば特開昭55-23136号公報に記載されているような臭気や味に対する変化が感知されることが明らかになった。【0005】 また、特開平6-116376号公報では、特定量のアルカリ金属元素とゲルマニウム元素を含有する共重合ポリエステルからなる金属板成形加工用ポリエステルフィルムが提案されているが、このフィルムを用いた場合、コールドバックシステムの如き内容物を詰めた段階で熱のかからない工程では優れた保味保香性を示すが、レトルト処理の如き内容物を詰めた段階で熱処理が行われる工程においては、必ずしも十分な保味保香性が得られない問題がある。また、ゲルマニウム触媒は高価であり、コスト高になるため、十分な保味・保香性を有することができ、且つ安価な製品が必要となつて

【発明の詳細な説明】【0001】 【発明の属する技術分野】 工用ポリエステルフィルムに関し、さらに詳しくは金属板と貼合せて絞り加工などの製缶加工をする際優れた成形加工性を示し、かつ耐熱性、耐レトルト性、保香性、

いる。【0006】また、レトルト処理工程を要する内容物にン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の如き脂環族ジカルボン酸等が例示できる。【0012】

対して保香性を得るために幾つかの提案がなされている。例えば、特開平8-231690号公報では、テレフタル酸を主たる酸成分とし、1,4-シクロヘキサンジメタノールとエチレングリコールを特定範囲の比率でジオール成分として得られる共重合ポリエステルフィルムが提案されているが、このフィルムは耐熱性が低下するため十分な製缶特性が得られないという問題がある。【0008】

【課題を解決する】レフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸を主体とし、かつ両者のモル比（テレフタル酸/2,6-ナフタレンジカルボン酸）が82/18~97/3である酸成分と、エチレングリコールを主体とするグリコール成分とから構成され、平均粒径2.5 μ m以下の滑剤を含有し、かつ重縮合反応触媒としてアンチモン化合物を用いて共重合された共重合ポリエステルからなる二軸配向フィルムであって、該共重合ポリエステルの290℃における熔融比抵抗値が $5 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、そして該二軸配向フィルムの固有粘度が0.50~0.80、ガラス転移温度が75℃以上、融点が210~250℃、かつ末端カルボキシル基濃度が40当量/10⁶g以下であることを特徴とする金属板貼合せ成形加工用ポリエステルフィルムである。【0009】

本発明6-ナフタレンジカルボン酸をエステル交換反応させ、成分がテレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸を主体とし、かつ両者のモル比（テレフタル酸/2,6-ナフタレンジカルボン酸）が82/18~97/3の範囲である酸成分と、エチレングリコールを主体とするグリコール成分とからなる共重合芳香族ポリエステルである。【0010】

ポリマーを構成する全酸成分当りの6-ナフタレンジカルボン酸成分のモル比が3モル%未満では成形加工性、保香性が不十分であり、一方18モル%を超えると耐熱性、耐衝撃性が悪化するので好ましくない。【0011】

また、該酸成分として、フィルムの物性（融点、水抽出物量等）を損なわない範囲で、テレフタル酸と2,6-ナフタレンジカルボン酸以外の酸成分を併用することができる。併用し得る酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボ

ンチルグリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノール等の如き脂環族ジオール、ビスフェノールA等の如き芳香族ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の如きポリアルキレングリコールが例示できる。これらは単独または二種以上を使用することができる。【0013】

本発明における共重合成分の中、全グリコール成分に対してジエチレングリコールを5モル%以下共重合したものが好ましく、ジエチレングリコールを4モル%以下共重合したものがさらに好ましい。この共重合量が5モル%を超えると、耐熱性が低下することがある。なお、ジエチレングリコール成分はエチレングリコールをグリコール成分とする共重合芳香族ポリエステルを製造する際に副生するジエチレングリコール成分も含むものである。ジエチレングリコールの共重合量は、全グリコール成分に対し0.5モル%以上であることがポリマー製造の点から望ましい。【0014】

の製法により限定されることはない。例えば、テレフタル酸、エチレングリコールおよび共重合成分である2,6-ナフタレンジカルボン酸をエステル交換反応させ、ついで得られた反応生成物を目的とする重合度になるまで重縮合反応させて共重合ポリエステルを製造する方法、あるいは、テレフタル酸ジメチルエステル、エチレングリコールおよび共重合成分である2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルをエステル交換反応させ、ついで得られた反応生成物を目的とする重合度になるまで重縮合反応させて共重合ポリエステルを製造する方法を好ましく挙げることができる。【0015】

上記の方法（共重合ポリエステルは、必要に応じて固相状態での重合方法（固相重合）により、さらに重合度の高いポリマーとすることができる。また、共重合ポリエステルには必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、粘度調整剤、可塑剤、色相改良剤、核剤、紫外線吸収剤などの添加剤を加えることができる。【0016】

本発明のフィルムは、二軸延伸した二軸配向フィルムの形態で使用される必要がある。このとき、本発明のフィルムのガラス転移温度（以下T_gと略することがある）は75℃以上である必要がある。フィルムのT_gが75℃未満であると、耐熱性が劣

るようになりレトルト後の保味保香性が悪化する。本発明の共重合ポリエステルは、酸成分として、テレフタル酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸を主体とし、両者のモル比（テレフタル酸／2, 6-ナフタレンジカルボン酸）を82／18～97／3の範囲の割合とし、かつグリコール成分として主としてエチレングリコールを構成成分とすることによりフィルムのT_gを75℃以上とすることができる。【0017】ここで、フィルムのT_gはm以下の滑剤を添加する必要がある。滑剤の種類は無機系、有機系の如何を問わないが、無機系が好ましい。無機系滑剤としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどが例示でき、有機系滑剤としてはシリコン樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子などが例示できる。特に耐ピンホール性の点で好ましい滑剤は、粒径比（長径／短径）が1.0～1.2である単分散の滑剤である。このような滑剤としては、真球状シリカ粒子、真球状シリコン樹脂粒子、球状架橋ポリスチレン粒子などが例示できる。滑剤の粒径が2.5μmを超えると、耐ピンホール性の点で劣るようになり好ましくない。【0019】ここで、フィルムのT_gはm以下の滑剤の添加量は、フィルムの巻取性、耐ピンホール性および保味保香性から決定するとよい。例えば、平均粒径1.5μmのシリカであれば0.06～0.25重量%、平均粒径0.8μmのシリカであれば0.1～0.45重量%の範囲で添加することにより、保味保香性を損なうことなく巻取性を確保することができる。【0026】なお、滑剤は上記外部添加ではなく、例えば共重合ポリエステル製造時に用いた触媒などの一部または全部を反応工程で析出させた内部析出粒子を用いることもできる。また、外部添加粒子と内部析出粒子を併用することも可能である。【0027】本発明のアンチモン化合物を重縮合触媒として使用し製造される。このアンチモン化合物としては、例えば三酸化アンチモン、酢酸アンチモン等が好ましく挙げられる。アンチモン化合物を使用することで安価でコストパフォーマンスの高い製品を作ることが出来る。アンチモン化合物を使用しても保味・保香性が良好な品質とするためには、前述の共重合ポリエステルの構成成分の組成範囲を満足することによって達成できる。【0022】前述の重縮合反応に於いて、フィルム品質を損なわずかつコストを上げる要因とならないものであれば、アンチモン化合物以外の化合物を併用することができる。かかる化合物としては、チタン化合物（Ti化合物）、ゲルマニウム化合物（Ge化合物）などが挙げられる。【0023】チタン化合物としては、ラクトキンド、酢酸チタンなどが好ましく挙げられる。

また、ゲルマニウム化合物としては、無定形酸化ゲルマニウム、微細な結晶性酸化ゲルマニウム、酸化ゲルマニウムをアルカリ金属またはアルカリ土類金属もしくはそれらの化合物の存在下にグリコールに溶解した溶液、酸化ゲルマニウムを水に溶解した溶液などが好ましく挙げられる。【0024】本発明における共重合ポリエステルには、フィルムの巻取性を向上させる目的で平均粒径2.5μm以下の滑剤を添加する必要がある。滑剤の種類は無機系、有機系の如何を問わないが、無機系が好ましい。無機系滑剤としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどが例示でき、有機系滑剤としてはシリコン樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子などが例示できる。特に耐ピンホール性の点で好ましい滑剤は、粒径比（長径／短径）が1.0～1.2である単分散の滑剤である。このような滑剤としては、真球状シリカ粒子、真球状シリコン樹脂粒子、球状架橋ポリスチレン粒子などが例示できる。滑剤の粒径が2.5μmを超えると、耐ピンホール性の点で劣るようになり好ましくない。【0025】粒径2.5μm以下の滑剤の添加量は、フィルムの巻取性、耐ピンホール性および保味保香性から決定するとよい。例えば、平均粒径1.5μmのシリカであれば0.1～0.45重量%の範囲で添加することにより、保味保香性を損なうことなく巻取性を確保することができる。【0026】なお、滑剤は上記外部添加ではなく、例えば共重合ポリエステル製造時に用いた触媒などの一部または全部を反応工程で析出させた内部析出粒子を用いることもできる。また、外部添加粒子と内部析出粒子を併用することも可能である。【0027】本発明のアンチモン触媒金属元素（Sb）が10～60ミリモル%の範囲にあることが好ましい。Sbが10ミリモル%未満では十分な重合度を有するポリマーを得ることが困難となり、耐衝撃性等の特性が低下することがある。一方、Sbが60ミリモル%を超える場合は、熱安定性が低下することがある。【0028】本発明のフィルムは、アルカリ金属元素の総量（トータルアルカリ金属元素量、A）がA≤5（ppm）を満足することが保味・保香性保持のため好ましい。【0029】ここで、アルカリ金属元素の総量は原子吸光分析により定量されるLi、Na、K元素のppm濃度の和である。【0030】このアルカリ金属元素の総量が下ではポリエステル製造時の副生エーテルグリコール量、特に副生ジエチレングリコール量が増加し、フィルムの耐熱性が低下し、さらにフィルムの静電印加キャス

ト法（特公昭37-6142号公報に記載）での生産性が低下することが知られているが、本発明者らの研究から、アンチモン触媒および他の触媒金属化合物量の適正化、およびエステル化又はエステル交換反応の条件を適正化することにより、共重合ポリエステル製造時の副生エーテルグリコール量、特に副生ジエチレングリコール量の制御が可能であり、また、アンチモン触媒金属元素、アンチモン以外の全触媒金属元素およびリン化合物に因るリン元素のフィルム中での存在比率をある範囲に特定することにより、フィルムの静電印加キャスト法での生産性の低下を抑制できることが判った。【0031】とは、反応触媒として用いた金属化合物に由来するものである。この触媒金属元素はポリマーに溶けた状態で存在し、滑剤粒子中の金属元素と区別させるべきものである。また、“リン元素”とは、触媒を失活するため、あるいはポリマーの安定剤として用いられたリン化合物に由来するものである。【0032】また、本発明のフィルムを成される。【0036】また共重合ポリエステルの重合時およびフィルムの製膜時に熱分解で生じる末端カルボキシル基については、一般的に知られている方法で抑制すればよい。即ち、通常より低い重合温度で反応するか、通常より低い溶融押し出し温度で製膜するか、あるいは固相重合により熱分解で生じる末端カルボキシル基濃度を抑制し、共重合ポリエステルの末端カルボキシル基濃度を40当量/10⁶g以下にしても良い。【0037】さらに、本発明の折率は、1.500~1.540であることが好ましく、1.505~1.530であることがさらに好ましい。この屈折率が低すぎると成形加工性が不十分となり、一方高すぎると、フィルムが非晶に近い構造となるため、耐熱性が低下することがある。【0038】本発明のフィルムの範囲であることが好ましい。さらに8~75μm、特に10~50μmであることが好ましい。厚みが6μm未満では成形加工時に破れなどが生じやすくなり、一方75μmを超えるものは過剰品質であって不経済である。【0039】本発明のフィルムが貼合せられる金属板、特に製缶用金属板としては、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等の板が適切である。金属板へのフィルムの貼合せは、例えば下記①、②の方法で行うことができる。① 金属板をフィルムの融点以上に加熱しておいてフィルムを貼合せた後冷却し、金属板に接するフィルムの表面層部（薄層部）を非晶化して密着させる。② フィルムに予め接合し、この面と金属板を貼合せる。接着剤層としては公知の樹脂接着剤、例えばエポキシ系接着剤、エポキシエーテル系接着剤、アルキッド系接着剤等を用いることが好ましい。

【0033】本発明のフィルムは、アンチモン触媒金属元素の濃度（Sb）とその他の触媒金属元素の濃度（M）とリン元素の濃度（P）との和が、 $15 \leq (Sb + M + P) \leq 100$ （ミリモル%）の範囲にあることが好ましい。（Sb+M+P）が15ミリモル%未満の場合、フィルムの静電印加キャスト法での生産性が低下する。また、（Sb+M+P）が100ミリモル%を超えると、副生のエーテルグリコール量が増加し耐熱性が低下することがある。【0034】さらに、本発明のフィルム中に残存するアンチモン触媒金属元素濃度（Sb）とアンチモン以外の触媒金属元素濃度（M）との和とリン元素濃度（P）との比が、 $0.5 \leq (Sb + M) / P \leq 5$ （ミリモル%/ミリモル%）の範囲にあることが好ましい。この比が0.5に満たない場合または5を超える場合は、共に触媒金属元素とリン元素の存在比が崩れ、過剰

のリン元素あるいは触媒金属元素がポリマー中に存在することにより、熱安定性が低下することがある。【0035】また、ル基濃度は40当量/10⁶g以下にする必要があり、好ましくは35当量/10⁶g以下、さらに好ましくは30当量/10⁶gである。本発明のフィルムの末端カルボキシル基濃度が40当量/10⁶gを超えると、フィルムからの水溶出物が増加してしまい内容物の保味・保香性が著しく低下する。また、耐熱性、耐レトルト性が低下し、本発明で得られる良好な性質が相殺されてしまい好ましくない。フィルムの末端カルボキシル基濃度を40当量/10⁶g以下にするには、前述の共重合ポリエステルの構成成分組成範囲を満足し、さらにフィルム中に残存するアンチモン触媒金属元素の濃度（Sb）、アンチモン以外の触媒金属元素の濃度（M）およびリン元素の濃度（P）の和が、 $15 \leq (Sb + M + P) \leq 100$ （ミリモル%）の範囲にあることにより達成される。【0036】また共重合ポリエステルの重合時およびフィルムの製膜時に熱分解で生じる末端カルボキシル基については、一般的に知られている方法で抑制すればよい。即ち、通常より低い重合温度で反応するか、通常より低い溶融押し出し温度で製膜するか、あるいは固相重合により熱分解で生じる末端カルボキシル基濃度を抑制し、共重合ポリエステルの末端カルボキシル基濃度を40当量/10⁶g以下にしても良い。【0037】さらに、本発明の折率は、1.500~1.540であることが好ましく、1.505~1.530であることがさらに好ましい。この屈折率が低すぎると成形加工性が不十分となり、一方高すぎると、フィルムが非晶に近い構造となるため、耐熱性が低下することがある。【0038】本発明のフィルムの範囲であることが好ましい。さらに8~75μm、特に10~50μmであることが好ましい。厚みが6μm未満では成形加工時に破れなどが生じやすくなり、一方75μmを超えるものは過剰品質であって不経済である。【0039】本発明のフィルムが貼合せられる金属板、特に製缶用金属板としては、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等の板が適切である。金属板へのフィルムの貼合せは、例えば下記①、②の方法で行うことができる。① 金属板をフィルムの融点以上に加熱しておいてフィルムを貼合せた後冷却し、金属板に接するフィルムの表面層部（薄層部）を非晶化して密着させる。② フィルムに予め接合し、この面と金属板を貼合せる。接着剤層としては公知の樹脂接着剤、例えばエポキシ系接着剤、エポキシエーテル系接着剤、アルキッド系接着剤等を用いることが好ましい。

できる。【0040】【実施例】以下、実施例により本発明を△：収縮率が2%以上5%未満。×：収縮率が5%以上。【0041】
 る。なお、フィルムの特性は下記の方法で測定、評価し、55mm径の側面無縫目容器（以下、缶と略すること）
 た。（ア）固有粘度をクロロフェノール中、35℃で測定し、絞りダイスとポンチを用いて4段階で深絞り加工（trumer
 SCを用い、昇温速度20℃/分で融解ピークを求め、55mm径の側面無縫目容器（以下、缶と略すること）
 た。なおサンプル量は20mgとする。【0042】（ウ）ガとがある）を作成した。この缶について以下の観察を行（サンプルを7
 ℃加熱ステージ上で5分間加熱融解後、すばやく試料パ（い、下記の基準で評価した。○：フィルムに異常なく加工されたフ
 ンを氷の上に敷いたアルミ箔上で急冷固化した後、Du（断が認められない。△：フィルムの缶上部に白化認められる。×：
 Pont Instruments 910 DSC（を行い、下記の基準で評価した。○：異常なく加工され、缶内フィ
 を用い、昇温速度20℃/分でガラス転移温度を求め（1%NaCl水溶液を缶内に入れ、電極を挿入し、缶
 た。【0043】（エ）末端カルボキシル基濃度（当量/1（体を陽極にして6Vの電圧をかけた時の電流値を測定す
 0⁶g）A. Conixの方法に準じて測定した。（Makrcる。以下、ERV試験と略することがある）において
 mal. Chem. 26, 226（1958））【0044】0.2mA以下を示す。×：フィルムに異常はないが、ERV試験
 149～1154（1966））に記載してある方法に（0.2mAを超えており、通電箇所を拡大観察するとフ
 準じて測定した。サンプルを290℃で熔融し、直流1（ィルムの粗大滑剤を起点としたピンホール状の割れが認
 000Vを印加して安定化した測定値を熔融比抵抗値と（められる。【0050】（サ）耐衝撃性深絞り加工性が良好な缶に
 した。【0045】（カ）アルカリ金属量サンプルをクロ（冷却した後、10個ずつを高さ30cmから塩ビタイル
 規定塩酸で抽出操作を行い、この抽出液について原子吸（床面に落とした後、前項（コ）と同じERV試験を行
 光分析によりNa、K、Liの定量を各元素毎に行っ（い、下記の基準で評価した。○：全10個について0.2mA以
 た。【0046】（キ）アンチモンおよびその他の触媒金属（いは落下後既にフィルムのひび割れが認められた。【0051】
 元素量およびリン元素量サンプルを240℃に加熱融解して円保持した後、前項（サ）の耐衝撃性評価を行い、下記の
 し、蛍光X線分析により、アンチモンおよびその他の触（基準で評価した。○：全10個について0.2mA以下であった。
 媒金属元素量およびリン元素量を定量した。【0047】（ク）（いは200℃×5分間加熱後既にフィルムのひび割れがルの融点に
 加熱した板厚0.25mmのティンフリースチール板と（認められた。【0052】（ス）耐レトルト性深絞り加工性が良好
 貼合せた後、冷却して被覆鋼板を得た。この被覆鋼板を（菌器で120℃、1時間レトルト処理を行った後、50
 観察し、ラミネート性を下記の判定基準で評価した。〔気泡、℃で30日間保存した。処理後の缶を10個ずつ高さ5見られな
 る。×：気泡、しわが多数見られる。〔熱収縮率の判定基準（0cmから塩ビタイル床面に落とした後、缶内のERV
 試験を行い、下記の基準で評価した。○：全10個について0.2

△：1～5個について0.2mAを超えていた。×：6個以上じた。【0055】〔実施例1～6および比較例1～4、6、いは落下後既にフィルムのひび割れが認められた。【00537】表1に示す酸成分、ジエチレングリコール、アルカイオン交換し、常温（20℃）で30日間保管した。その充填液をリ金属化合物、重縮合触媒およびリン化合物を用いて共重合ポリエチレンテレフタレート（粒径比1.1、平均のイオン交換水と比較し、下記の基準で評価した。◎：30人粒径0.5μmの真球状シリカを0.2重量%含有。以た。○：30人中4人～6人が比較液と比べて味の変化を感じ下共重合PETと略することがある。）を乾燥した後、じた。△：30人中7人～9人が比較液と比べて味の変化を感じ280℃で溶融押出し、急冷固化して未延伸フィルムをじた。×：30人中10人以上が比較液と比べて味の変化を感じ得た。次いで、この未延伸フィルムを縦方向に3.0倍じた。【0054】（ソ）保味性－2深絞り加工性が良好な缶延伸した後、横方向に3.0倍延伸し、180℃で熱固し、蒸気滅菌器で125℃、1時間レトルト処理を行った。定して厚み25μmの二軸配向フィルムを得た。このフィルムの特性を表1および表2に示す。【0056】〔実施例7〕を用いて30人のパネラーにて試飲テストを行い、比較から酢酸アンチモンに変えた以外は、実施例1と同じ方用のイオン交換水と比較し、下記の基準で評価した。◎：30法で二軸配向フィルムを得た。このフィルムの特性を表た。○：30人中4人～6人が比較液と比べて味の変化を感じ1および表2に示す。【0057】〔比較例5〕平均粒径0.5μじた。△：30人中7人～9人が比較液と比べて味の変化を感じシリカの代わりに、3.0μmの真球状シリカ（粒径比じた。×：30人中10人以上が比較液と比べて味の変化を感じ1.1）を0.2重量%添加した以外は実施例1と同じ方法で二軸配向フィルムを得た。このフィルムの特性を表1および表2に示す。【0058】〔比較例8〕共重合PETを溶融押出し温度を305℃とする以外は実施例1と同じ方法で二軸配向フィルムを得た。このフィルムの特性を表1および表2に示す。この二軸配向フィルム中の末端カルボキシル基濃度は、実施例1に比べて高くなつた。【0059】〔表1〕

	ポリマー特性						フィルム特性				フィルム中金属含有量			
	ジカルボン酸成分 (mol%)		DEG成分	重合融合率	溶解比抵抗	溶解平均粒径	固有粘度	T _g	T _m	末端加水基濃度	A	Sb	Sb+M+P	(Sb+M)/P
	A	B	(mol%)	(%)	($\Omega \cdot \text{cm}$)	(μm)		($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	(当量/10 ⁶ g)	(ppm)	(%)	(%)	(%)
実施例1	TA (90)	NDC (10)	1.5	Sb ₂ O ₃	1.0×10^5	0.5	0.70	81	232	33	10	40	60	4.0
" 2	" (")	" (")	1.0	"	1.0×10^5	"	"	82	231	37	"	50	75	"
" 3	" (")	" (")	3.0	"	2.5×10^5	"	"	78	226	30	0	30	45	"
" 4	" (B2)	" (1B)	1.5	"	1.0×10^5	"	"	83	213	33	10	40	60	"
" 5	" (94)	" (6)	"	"	1.0×10^5	"	"	80	242	33	"	"	"	"
" 6	" (90)	" (10)	"	"	1.5×10^5	"	"	81	232	20	5	30	45	"
" 7	" (90)	" (10)	"	Sb (OCOCH ₃) ₃	1.0×10^5	"	"	81	232	33	10	40	60	"
比較例1	" (75)	" (25)	"	Sb ₂ O ₃	1.0×10^5	"	"	85	196	33	"	"	"	"
" 2	" (98)	" (2)	"	"	1.0×10^5	"	"	77	251	33	"	"	"	"
" 3	" (91)	AA (9)	"	"	1.0×10^5	"	"	60	228	35	"	"	"	"
" 4	" (94)	IA (6)	"	"	1.0×10^5	"	"	76	243	33	"	"	"	"
" 5	" (90)	NDC (10)	"	"	1.0×10^5	3.0	"	81	232	33	"	"	"	"
" 6	" (")	" (")	3.0	"	5.0×10^5	0.5	"	81	232	33	0	20	100	"
" 7	" (")	" (")	0.8	"	1.0×10^5	"	"	81	232	33	50	70	150	"
" 8	" (")	" (")	1.5	"	1.0×10^5	"	0.45	81	232	60	10	40	60	"

尚、表中の符号は以下の通りである。

TA: テレフタル酸、NDC: 2, 6-ナフタレンジカルボン酸、AA: アジピン酸、IA: イソフタル酸、DEG: ジエチレングリコール

Sb₂O₃: 三酸化アンチモン、T_g: ガラス転移点、T_m: 融点

A: フィルム中に残存するアルカリ金属元素の総量、M: フィルム中に残存するSb以外の触媒金属元素の濃度

P: フィルム中に残存するリン元素濃度を前述の方法にて測定した値

Sb+M+P及び(Sb+M)/Pはこれらの値を代入して求められる。

【0060】

【表2】

	ラミネート性		深絞り加工性	深絞り加工性	耐衝撃性	耐熱脆化性	耐レトルト性	保味性-1	保味性-2
	(A)	(B)	-1	-2					
実施例1	○	○	○	○	○	○	○	◎	○
" 2	○	○	○	○	○	○	○	◎	○
" 3	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎
" 4	○	○	○	○	○	○	○	◎	○
" 5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
" 6	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎
" 7	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	○	○	○	○	△	△	△	○	△
" 2	△	×	-	-	-	-	-	-	-
" 3	○	○	○	○	○	○	○	○	△
" 4	○	○	○	○	○	○	○	◎	△
" 5	○	○	○	×	-	-	-	-	-
" 6	○	△	○	×	-	-	-	-	-
" 7	○	○	○	○	○	○	○	△	×
" 8	○	△	×	-	-	-	-	-	-

【0061】表2の評価結果から明らかなように、本発明のフィルムを使用した缶は、深絞り加工性、耐熱脆化性、耐レトルト性、耐衝撃性が良好であるとともに、保香性、特にレトルト後の保味保香性に優れている。

【0062】また、保香性、特にレトルト後の保味保香性に優れたものであり、金属容器貼合せ加工用として極めて有用である。

フロントページの続き (51)Int. Cl. 6

識別記号

F I